

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C11D 3/50, 17/06</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/21953</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 6. Mai 1999 (06.05.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/06514 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 14. Oktober 1998 (14.10.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 46 780.6      23. Oktober 1997 (23.10.97)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> PAATZ, Kathleen [DE/DE]; Am Broichgraben 8, D-40589 Düsseldorf (DE). LAHN, Wolfgang [DE/DE]; Steinstrasse 112, D-47877 Willich (DE). RÄHSE, Wilfried [DE/DE]; Bahlenstrasse 168, D-40589 Düsseldorf (DE). SCHNEPP-HENTRICH, Kathrin [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 74, D-40595 Düsseldorf (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CN, CZ, HU, JP, PL, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR PRODUCING AROMATIC BEADS  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DUFTPERLEN  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a method for producing aromatic shaped bodies, especially aromatic beads, with bulk densities greater than 700 g/l, whereby a solid and essentially water-free premix comprised of a) 65 to 95 wt. % carrier(s), b) 0 to 10 wt. % auxiliary agent(s), and c) 5 to 25 wt. % perfume is subjected to granulation or compacted agglomeration. In addition, the invention relates to the application of the inventive aromatic shaped bodies in order to scent washing and cleaning detergents, to washing and cleaning detergents containing shaped bodies which are produced according to the invention, and to a method for scenting textiles in a wash machine.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Duftstoff-Formkörpern, insbesondere Duftperlen, mit Schüttgewichten oberhalb von 700 g/l, wobei man ein festes und im wesentlichen wasserfreies Vorgemisch aus a) 65 bis 95 Gew.-% Trägerstoff(en), b) 0 bis 10 Gew.-% Hilfsstoff(en) sowie c) 5 bis 25 Gew.-% Parfüm einer Granulation oder Preßagglomeration unterwirft. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Duftstoff-Formkörper zur Beduftung von Wasch- und Reinigungsmitteln, Wasch- und Reinigungsmittel, die die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper enthalten, sowie ein Verfahren zur Beduftung von Textilien in einer Waschmaschine.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

### **„Verfahren zur Herstellung von Duftperlen“**

---

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Duftstoff-Formkörpern, insbesondere Duftperlen, die in Wasch- und Reinigungsmittel sowie Textilbehandlungs- und -nachbehandlungsmittel eingearbeitet werden können und die auf den behandelten Textilien einen duftverstärkenden Effekt bewirken. Weiter betrifft die Erfindung Wasch- und Reinigungsmittel, die die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper enthalten und die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Formkörper zur Beduftung von Waschflotten.

Bei der Textilwäsche, -behandlung und -nachbehandlung ist es heute üblich, den Waschmitteln und Nachbehandlungsmitteln geringe Mengen an Parfüm zuzumischen, die dazu dienen, der Wasch- oder Spüllauge selbst, aber auch dem mit der Wasch- oder Spüllauge behandelten Textilgut einen angenehmen Duft zu verleihen. Die Beduftung von Wasch- und Reinigungs- sowie Nachbehandlungsmitteln ist weiterhin neben Farbe und Aussehen ein wichtiger Aspekt des ästhetischen Produkteindrucks und ein wichtiger Punkt bei der Verbraucherentscheidung für oder gegen ein bestimmtes Produkt. Zur Beduftung kann das Parfüm entweder direkt in die Mittel eingearbeitet werden oder in einem zusätzlichen Schritt der Wasch- oder Spüllauge zugeführt werden. Der erste Weg legt eine bestimmte Produktcharakteristik fest, beim zweiten Weg kann der Verbraucher über unterschiedliche angebotene Duftvarianten über „seinen“ Duft individuell entscheiden, vergleichbar der Wahl eines Eau de Toilettes oder eines Rasierwassers.

Duftstoff-Formkörper und Verfahren zur Beduftung von Wasch- und Spüllaugen sind dementsprechend im Stand der Technik breit beschrieben. So offenbart die **DE 41 33 862** (Henkel) Tabletten, die Trägermaterialien, Duftstoffe und gegebenenfalls weitere in

Wasch- und Reinigungsmittel übliche Inhaltsstoffe enthalten, wobei als Trägermaterial Sorbit und zusätzlich 20 bis 70 Gew.-% eines Sprudelsystems aus Carbonat und Säure eingesetzt werden. Diese Tabletten, die beispielsweise dem Nach- und Weichspülgang bei der Textilwäsche in einer Haushaltswaschmaschine zugesetzt werden können, enthalten dabei ca. 3 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% Duftstoff. Bedingt durch den hohen Sprengmittelgehalt der Tabletten, sind diese empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit und müssen entsprechend geschützt gelagert werden.

Aus der **DE 39 11 363** (Baron Freytag von Loringhoven) ist ein Verfahren zur Herstellung einer mit Duftstoff angereicherten Wasch- oder Spüllauge und ein zu diesem Zweck dienendes Duftstoffzugabemittel bekannt. Die Zugabemittel, die in Form von Kapseln oder Tabletten vorliegen, enthalten den Duftstoff zusammen mit einem Emulgator in flüssiger Form (Kapseln) oder an Füll- und Trägerstoffe gebunden (Tabletten), wobei als Trägerstoffe Natrium-Aluminium-Silikate oder Cyclodextrine genannt werden. Der Duftstoffgehalt der Kapseln oder Tabletten liegt bei mindestens 1 g, wobei das Volumen der Mittel über 1 cm<sup>3</sup> liegt. Bevorzugt sind Tabletten oder Kapseln mit mehr als 2,5 g Duftstoff und einem Volumen von mindestens 5 cm<sup>3</sup>. Bei der Lagerung müssen derartige Tabletten oder Kapseln mit einer gas- und wasserdichten Umhüllungsschicht versehen werden, um die Inhaltsstoffe zu schützen. Weitergehende Einzelheiten über die Herstellung und die physikalischen Eigenschaften geeigneter Tabletten sind in dieser Druckschrift nicht enthalten.

Die internationale Anmeldung **WO 94/25563** (Henkel-Ecolab) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von wasch- und reinigungsaktiven Formkörpern unter Anwendung der Mikrowellentechnik, das ohne Hochdruckverpressung arbeitet. Die auf diese Weise hergestellten Formkörper zeichnen sich durch eine extrem hohe Lösegeschwindigkeit bzw. Zerfallsgeschwindigkeit bei gleichzeitiger Bruchfestigkeit aus, ohne daß ein Sprengmittel notwendig ist. Gleichzeitig sind sie lagerstabil und können ohne zusätzliche Vorkehrungen aufbewahrt werden. Es können auf diese Weise auch Formkörper hergestellt werden, die einen für Wasch- und Reinigungsmittel üblichen Gehalt an Parfümölen zwischen 1 und 3 Gew.-% aufweisen. Parfümöle sind in der Regel leicht flüchtig und könnten daher bereits unter Einwirkung der Mikrowellenbestrahlung verdampfen. Sollen höhere Anteile an leicht

flüchtigen flüssigen Substanzen eingesetzt werden, wird daher ein Zweikomponentensystem, bestehend aus einer mit der Mikrowellentechnik hergestellten Komponente und einer die empfindlichen flüssigen Substanzen enthaltenden Komponenten beschrieben.

Teilchenförmige Additive zur Beduftung von Waschflotten und zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind in den internationalen Patentanmeldungen WO97/29176 und WO97/29177 (Procter & Gamble) beschrieben. Nach der Lehre dieser Schriften werden poröse Trägermaterialien (z.B. Sucrose im Gemisch mit Zeolith X) mit Parfüm versetzt und schließlich mit einem coating-Material (Carbohydrate) überzogen und auf die gewünschte Teilchengrößeverteilung gebracht.

Die ältere deutsche Patentanmeldung 197 35 783.0 (Henkel) beschreibt hochdosierte Duftstoff-Formkörper, die Trägermaterial(ien), 20 bis 50 Gew.-% Duftstoff(e) und gegebenenfalls weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Wirk- und Hilfsstoffe enthalten, wobei die Formkörper nach Abzug der Duftstoffmenge zu mindestens 50 Gew.-% ihres Gewichts aus Fettsäuren und fettsauren Salzen bestehen. Diese Duftstoff-Formkörper eignen sich sowohl zur Beduftung von Wasch- und Reinigungsmitteln als auch zur Beduftung von Textilien in einer Waschmaschine.

Ein Verfahren zum Aufbringen von Duftstoffen auf Textilgut in einer Waschmaschine wird in der DE 195 30 999 (Henkel) beschrieben. In diesem Verfahren wird ein duftstoffhaltiger Formkörper, der durch Bestrahlung mit Mikrowellen hergestellt wird, im Klarspülgang einer Waschmaschine verwendet. Die Herstellung der vorzugsweise kugelförmigen Formkörper mit Durchmessern oberhalb von 3 mm und Schüttgewichten bis zu 1100 g/l gelingt nach der Lehre dieser Schrift dadurch, daß man ein Gemisch aus überwiegend wasserlöslichen Trägerstoffen, hydratisierten Substanzen, optional Tensiden und Parfüm in geeignete Formen füllt und mit Hilfe von Mikrowellenstrahlung sintert. Die Duftstoffgehalte der Formkörper liegen zwischen 8 und 40 Gew.-%, als Trägerstoffe finden Stärken, Kieselsäuren, Silikate und Disilikate, Phosphate, Zeolithe, Alkalisalze von Polycarbonsäuren, Oxidationsprodukte von Polyglucosanen sowie Polyasparginsäuren Verwendung. Eine als wesentlich bezeichnete Voraussetzung des in dieser Schrift beschriebenen Formkörper-Herstellungsverfahrens ist, daß im Gemisch, das mit Hilfe der

Mikrowellenstrahlung zu Formkörpern gesintert wird, zumindest teilweise gebundenes Wasser vorliegt, d.h. ein Teil der Ausgangsstoffe in hydratisierter Form vorliegt.

Die im Stand der Technik genannten Lösungsvorschläge benötigen entweder zusätzliche Sperr- bzw. Hüllschichten, um das Parfüm auf dem Träger zu fixieren, oder sind nicht gleichermaßen zur Beduftung von Wasch- und Reinigungsmitteln und zum direkten Einsatz als alleiniges Duftmittel, beispielsweise für den Klarspülgang in einer Waschmaschine geeignet. Zusätzlich können dem Stand der Technik über duftverstärkende Effekte auf den behandelten Textilien keine Angaben entnommen werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von Duftstoff-Formkörpern und insbesondere Duftperlen bereitzustellen, die bis zu 15 Gew.-% Duftstoff enthalten und dennoch bei der Lagerung nicht mit einer gas- und wasserdichten Umhüllungsschicht oder Verpackung versehen werden müssen, um die Inhaltsstoffe zu schützen oder den Verlust von Duftstoff bei der Lagerung zu verhindern. Zusätzlich war es ein Ziel der vorliegenden Erfindung, eine Duftstoff-Angebotsform bereitzustellen, die sowohl als Compound in übliche Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden kann, als auch direkt zur individuellen Duftwahl in häuslichen Waschverfahren eingesetzt werden kann und auf den behandelten Textilien einen duftverstärkenden Eindruck bewirkt.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von Duftstoff-Formkörpern, insbesondere Duftperlen mit Schüttgewichten oberhalb von 700 g/l, wobei ein festes und im wesentlichen wasserfreies Vorgemisch aus

- a) 65 bis 95 Gew.-% Trägerstoff(en),
- b) 0 bis 10 Gew.-% Hilfsstoff(en) sowie
- c) 5 bis 25 Gew.-% Parfüm

einer Granulation oder Preßagglomeration unterworfen wird.

Dabei ist im Rahmen dieser Erfindung unter „im wesentlichen wasserfrei“ ein Zustand zu verstehen, bei dem der Gehalt an flüssigem, d.h. nicht in Form von Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser vorliegendem Wasser unter 2 Gew.-%, vorzugsweise unter 1 Gew.-% und insbesondere sogar unter 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch, liegt. Wasser kann dementsprechend im wesentlichen nur in chemisch und/oder physikalisch gebundener Form bzw. als Bestandteil der als Feststoff vorliegenden Rohstoffe bzw. Compounds, aber nicht als Flüssigkeit, Lösung oder Dispersion in das Verfahren zur Herstellung des Vorgemischs eingebracht werden. Vorteilhafterweise weist das Vorgemisch insgesamt einen Wassergehalt von nicht mehr als 15 Gew.-% auf, wobei dieses Wasser also nicht in flüssiger freier Form, sondern chemisch und/oder physikalisch gebunden vorliegt, und es insbesondere bevorzugt ist, daß der Gehalt an nicht an Zeolith und/oder an Silikaten gebundenem Wasser im festen Vorgemisch nicht mehr als 10 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 7 Gew.-% beträgt.

Die Trägerstoffe haben die Aufgabe, die zumeist flüssigen Komponenten des Parfüms aufzunehmen, ohne daß die Teilchen untereinander verkleben. Erst durch die Einwirkung der Mischwerkzeuge bei der Granulation oder höherer Scherkräfte bei der Peßagglomeration wird –gegebenenfalls durch den Zusatz von Hilfsstoff(en)- ein homogenes plastifiziertes Gemisch erhalten, bei dem das Parfüm fein verteilt in den Träger eingearbeitet wird. Diese Verfahrensweise hat gegenüber dem herkömmlichen Auftragen von Parfüm auf poröse Trägerstoffe deutliche Vorteile, wie später noch näher beschrieben wird.

Bevorzugte Trägerstoffe sind ausgewählt aus der Gruppe der Tenside, Tensidcompounds, Di- und Polysaccharide, Silikate, Zeolithe, Carbonate, Sulfate und Citrate und werden in Mengen zwischen 65 und 95 Gew.-%, vorzugsweise von 70 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers, eingesetzt.

Als tensidische Trägerstoffe können sämtliche bei Temperaturen bis 40°C festen Tenside bzw. Tensidcompounds eingesetzt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff „Tensidcompound“ eine tensidhaltige Zubereitung verstanden, die neben üblichen Trägermaterialien und Hilfsstoffen mindestens 20 Gew.-% eines anionischen,

kationischen oder nichtionischen Tensids, bezogen auf das Tensidcompound, enthält. Die in Tensidcompounds üblichen Trägerstoffe können dabei vorzugsweise identisch mit den vorgenannten Trägerstoffen, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sein, es können aber auch andere als die oben genannten Trägerstoffe als Träger in den Tensidcompounds enthalten sein.

In bevorzugten Verfahren werden ein oder mehrere Aniontensidcompounds oder Aniontenside, insbesondere Seifen, in Mengen von 65 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 70 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers, als Trägermaterialien eingesetzt. Beispiele für Aniontensidcompounds sind dabei Alkylbenzolsulfonat(ABS)-Compounds auf Silikat- oder Zeolith-Trägern mit ABS-Gehalten von beispielsweise 10, 15, 20 oder 30 Gew.-%, Fettalkoholsulfat(FAS)-Compounds auf Silikat-, Zeolith- oder Natriumsulfat-Trägern mit Aktivsubstanzgehalten von beispielsweise 50-70, 80 oder 90 Gew.-% sowie aniontensidhaltige Compounds auf Basis Natriumcarbonat/Natriumsilikat mit Aniontensidgehalten oberhalb von 40 Gew.-%.

Auch die reinen Aniontenside können im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Trägerstoffe eingesetzt werden, sofern sie fest sind und sich ihr Einsatz nicht wegen eventueller Hygroskopizität verbietet. Insbesondere Seifen sind dabei als rein-aniontensidische Trägerstoffe bevorzugt, da sie einerseits bis zu hohen Temperaturen fest bleiben können und andererseits keine Probleme hinsichtlich einer unerwünschten Wasseraufnahme verursachen. Als Seifen finden in den Trägermaterialien für die erfindungsgemäßen Formkörper sämtliche Salze von Fettsäuren Verwendung. Während prinzipiell beispielsweise Aluminium-, Erdalkali- und Alkalimetallsalze der Fettsäuren eingesetzt werden können, sind Formkörper bevorzugt, in denen die Alkalimetall und aus diesen wiederum bevorzugt die Natriumsalze der Fettsäuren enthalten sind. Als Fettsäuren, deren Salze als Trägermaterial eingesetzt werden können, sind sämtliche aus pflanzlichen oder tierischen Ölen und Fetten gewonnenen Säuren geeignet. Die Fettsäuren können gesättigt oder ein- bis mehrfach ungesättigt sein. Selbstverständlich können nicht nur „reine“ Fettsäuren eingesetzt werden, sondern auch die bei der Spaltung aus Fetten und Ölen, beispielsweise Palmkern-, Kokos-, Erdnuß- oder Rüböl bzw. Rindertalg, gewonnenen technischen Fettsäuregemische, wobei diese Gemische aus ökonomischer Sicht wiederum deutlich bevorzugt sind.



So lassen sich in den Trägermaterialien für die erfindungsgemäßen hochdosierten Duftstoff-Formkörper beispielsweise einzelne Spezies oder Gemische der Salze folgender Säuren einsetzen: Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Octadecan-12-ol-säure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, 10-Undecensäure, Petroselinsäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Ricinolsäure, Linolaidinsäure,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Eläosterainsäure, Gadoleinsäure, Erucasäure, Brassidinsäure. Selbstverständlich sind auch die Salze der Fettsäuren mit ungerader Anzahl von C-Atomen einsetzbar, beispielsweise die Salze von Undecansäure, Tridecansäure, Pentadecansäure, Heptadecansäure, Nonadecansäure, Heneicosansäure, Tricosansäure, Pentacosansäure, Heptacosansäure.

In besonders bevorzugten Verfahren werden als Trägerstoff(e) ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Natriumsalze von gesättigten oder ungesättigten  $C_{8-24}$ -Fettsäuren, vorzugsweise von gesättigten oder ungesättigten  $C_{12-18}$ -Fettsäuren und insbesondere von gesättigten oder ungesättigten  $C_{16}$ -Fettsäuren, in Mengen von 75 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 80 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers, eingesetzt.

Weitere geeignete Trägerstoffe sind beispielsweise Di- und Polysaccharide, wobei von Saccharose und Maltose über Oligosaccharide bis hin zu den „klassischen“ Polysacchariden wie Cellulose und Stärke sowie deren Derivaten eine breite Palette an Stoffen eingesetzt werden kann. Unter den Stoffen aus dieser Untergruppen sind wiederum die Stärken besonders bevorzugt.

Auch die üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Trägerstoffe wie Silikate und Zeolithe sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Trägerstoffe geeignet. Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP<sup>®</sup> (Handelsprodukt der Firma Crosfield) eingesetzt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P, beispielsweise ein Co-Kristallisat aus den Zeolithen A und X, der Vegobond<sup>®</sup> AX (Handelsprodukt der Condea Augusta S.p.A.). Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der

Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Geeignete Trägerstoffe sind auch schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt.

Zu den bevorzugten Buildersubstanzen gehören auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche eben-

falls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung **DE-A- 44 00 024** beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundingierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Geeignete Trägermaterialien sind weiterhin Schichtsilikate natürlichen und synthetischen Ursprungs. Derartige Schichtsilikate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen **DE-B-23 34 899**, **EP-A-0 026 529** und **DE-A-35 26 405** bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite.

Geeignete Schichtsilikate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind beispielsweise Montmorillonit, Hectorit oder Saponit. Zusätzlich können in das Kristallgitter der Schichtsilikate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilikate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkali-Ionen, insbesondere  $\text{Na}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$  enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellzustand bzw. von der Art der Bearbeitung abhängig. Brauchbare Schichtsilikate sind beispielsweise aus **US-A-3,966,629**, **EP-A-0 026 529** und **EP-A-0 028 432** bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilikate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind.

Brauchbare organische Trägerstoffe sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Eigenschaft als Trägersubstanz typischerweise auch die Eigenschaft einer

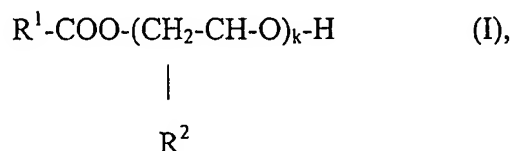
Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen. Vorzugsweise werden diese Säuren, wenn sie im erfindungsgemäßen Vorgemisch eingesetzt und nicht nachträglich zugemischt werden, wasserfrei eingesetzt.

Gegebenenfalls kann das Vorgemisch Hilfsstoffe enthalten, welche den Zusammenhalt der Trägerteilchen, die mit dem Parfüm vermischt wurden, verbessern und unter den Verfahrensbedingungen der Granulation oder Preßagglomeration die festen Teilchen derart von den Hilfsstoffen umschlossen und anschließend miteinander verkleben, daß die fertiggestellten Endprodukte nahezu genau aus diesen vielen kleinen Einzelteilchen aufgebaut sind, welche durch den Hilfsstoffe, der die Aufgabe einer vorzugsweisen dünnen Trennwand zwischen diesen Einzelteilchen übernimmt, zusammengehalten werden.

Diese Hilfsstoffe erleichtern einerseits die Plastifizierung des Vorgemischs unter den Verfahrensbedingungen der Granulation oder Preßagglomeration, andererseits entfalten sie bei der Auflösung der Duftstoff-Formkörper desintegrationsfördernde Eigenschaften, ohne daß die Formkörper bei Transport oder Lagerung miteinander verkleben.

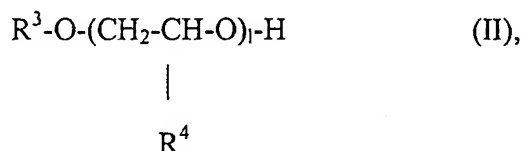
Geeignete Hilfsstoffe sind solche aus der Gruppe der Polyethylenglycole, der Fettalkoholethoxylate und Fettsäurealkoxylate, die in bevorzugten Verfahren in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 9 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 7 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers, eingesetzt werden.

Die optional einzusetzenden Fettsäurealkoxylate lassen sich dabei durch die allgemeine Formel I beschreiben:



in der  $R^1$  ausgewählt ist aus  $C_{7-17}$ -Alkyl- oder -Alkenyl,  $R^2 = -H$  oder  $-CH_3$  und  $k = 2$  bis 10.

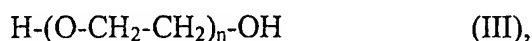
Geeignete Fettalkoholalkoxylate genügen der Formel II:



in der  $R^3$  ausgewählt ist aus  $C_{8-18}$ -Alkyl- oder -Alkenyl,  $R^4 = -H$  oder  $-CH_3$  und  $l = 2$  bis 10.

In beiden Fällen lassen sich die entsprechenden Hilfsstoffe durch Ethoxylierung oder Propoxylierung von Fettsäuren bzw. Fettalkoholen in an sich bekannter Weise leicht herstellen, wobei technische Gemische der einzelnen Spezies aus ökonomischen Gründen bevorzugt sind.

Weitere geeignete Hilfsstoffe sind Polyethylenglycole (kurz: PEG), die durch die allgemeine Formel III beschrieben werden können:



in der der Polymerisationsgrad  $n$  von ca. 5 bis zu  $> 100.000$ , entsprechend Molmassen von 200 bis  $5.000.000 \text{ g mol}^{-1}$ , variieren kann. Die Produkte mit Molmassen unter  $25.000 \text{ g mol}^{-1}$  werden dabei als eigentliche Polyethylenglycole bezeichnet, während höhermolekulare Produkte in der Literatur oftmals als Polyethylenoxide (kurz: PEOX) bezeichnet werden. Die vorzugsweise eingesetzten Polyethylenglykole können eine lineare oder verzweigte Struktur aufweisen, wobei insbesondere lineare Polyethylenglykole bevorzugt sind.

Zu den insbesondere bevorzugten Polyethylenglykolen gehören solche mit relativen Molekülmassen zwischen 2000 und 12000, vorteilhafterweise um 4000, wobei Polyethylenglykole mit relativen Molekülmassen unterhalb 3500 und oberhalb 5000 insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 eingesetzt werden können und derartige Kombinationen vorteilhafterweise zu mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der Polyethylenglykole, Polyethylenglykole mit

einer relativen Molekülmasse zwischen 3500 und 5000 aufweisen. Als Bindemittel können jedoch auch Polyethylenglykole eingesetzt werden, welche an sich bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in flüssigem Zustand vorliegen; hier ist vor allem von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 200, 400 und 600 die Rede.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren bevorzugt, in dem als Hilfsstoffe ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Polyethylenglykole mit Molmassen zwischen 2 und 15 kgmol<sup>-1</sup>, vorzugsweise zwischen 4 und 10 kgmol<sup>-1</sup>, in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 9 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 7 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers, eingesetzt werden.

Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können im erfindungsgemäßen Verfahren einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat (DMBCA), Phenylethylacetat, Benzylacetat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat, Benzylsalicylat, Cyclohexylsalicylat, Floramat, Melusat und Jasmecyclat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether und Ambroxan, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 - 18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxy-acetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen.

Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller-Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl,

Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Das im wesentlichen wasserfreie Vorgemisch wird nach dem Zusammengeben der einzelnen Bestandteile einer Granulation oder Preßagglomeration unterworfen. Bei der Granulation wird das Vorgemisch durch die umlaufenden Mischwerkzeuge verdichtet und homogenisiert und zu Duftstoff-Formkörpern, insbesondere Duftperlen, granuliert. Die Granulation des im wesentlichen wasserfreien Vorgemischs liefert dabei Duftperlen mit einem breiteren Kornspektrum (Grob- und Feinanteile), weshalb die Verfahrensvariante der Preßagglomeration gegenüber der Granulation bevorzugt ist.

Bei dem Verfahren der Preßagglomeration wird das Vorgemisch unter Druck und unter Einwirkung von Scherkräften verdichtet und plastifiziert, dabei homogenisiert und anschließend formgebend aus den Apparaten ausgetragen. Die technisch bedeutsamsten Preßagglomerationsverfahren sind die Extrusion, die Walzenkompaktierung, die Pelletierung und das Tablettieren. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Preßagglomerationsverfahren sind die Extrusion, die Walzenkompaktierung und die Pelletierung.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dabei das Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem Planetwalzenextruder oder einem 2-Wellen-Extruder bzw. 2-Schnecken-Extruder mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenführung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch unter Druck, der vorzugsweise mindestens 25 bar beträgt, bei extrem hohen Durchsätzen in Abhängigkeit von dem eingesetzten Apparat aber auch darunter liegen kann, verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu etwa kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser der Lochdüsenplatte und die Strangsnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt

die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorherbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis der abgeschlagenen primären Granulate liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von etwa 1:1 bis etwa 3:1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohextrudat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige Extrudatkörner erhalten werden können. Falls gewünscht können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, mitverwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten erfolgen. Dabei ist darauf zu achten, daß in dieser Stufe nur geringe Mengen an Feinkornanteil entstehen. Eine Trocknung der entstehenden Extrudate erübrigt sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung, da das Verfahren erfindungsgemäß im wesentlichen wasserfrei, also ohne die Zugabe von freiem, nicht-gebundenem Wasser erfolgt.

Alternativ können Extrusionen/Verpressungen auch in Niedrigdruckextrudern, in der Kahl-Presse oder im Bextruder durchgeführt werden.

Ebenso wie im Extrusionsverfahren ist es auch in den anderen Herstellungsverfahren bevorzugt, die entstandenen Primärgranulate/Kompaktate einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen, insbesondere einer Verrundung zuzuführen, so daß letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige (perlenförmige) Körner erhalten werden können.

Dadurch, daß das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen wasserfrei - d.h. mit Ausnahme von Wassergehalten („Verunreinigungen“) der eingesetzten festen Rohstoffe wasserfrei - durchgeführt wird, wird ein ökologisch wertvolles Verfahren bereitgestellt, da durch den Verzicht auf einen nachfolgenden Trocknungsschritt nicht nur Energie gespart wird sondern auch Emissionen, wie sie überwiegend bei herkömmlichen Trocknungsarten



auftreten, vermieden werden können. Darüber hinaus ermöglicht der Verzicht auf nachfolgende Trocknungsschritte erst die Einarbeitung der Duftstoffe in das Vorgemisch und somit die Herstellung der erfindungsgemäßen Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren mittels einer Walzenkompaktierung durchgeführt. Hierbei wird das duftstoffhaltige feste und im wesentlichen wasserfreie Vorgemisch gezielt zwischen zwei glatte oder mit Vertiefungen von definierter Form versehene Walzen eindosiert und zwischen den beiden Walzen unter Druck zu einem blattförmigen Kompaktat, der sogenannten Schülpe, ausgewalzt. Die Walzen üben auf das Vorgemisch einen hohen Liniendruck aus und können je nach Bedarf zusätzlich geheizt bzw. gekühlt werden. Bei der Verwendung von Glattwalzen erhält man glatte, unstrukturierte Schülpenbänder, während durch die Verwendung sturkturierter Walzen entsprechend strukturierte Schülpen erzeugt werden können, in denen beispielsweise bestimmte Formen der späteren Duftstoff-Formkörper vorgegeben werden können. Das Schülpenband wird nachfolgend durch einen Abschlag- und Zerkleinerungsvorgang in kleinere Stücke gebrochen und kann auf diese Weise zu Granulatkörnern verarbeitet werden, die durch weitere an sich bekannte Oberflächen-behandlungsverfahren weiter vergütet, insbesondere in annähernd kugelförmige Gestalt gebracht werden können.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren mittels einer Pelletierung durchgeführt. Hierbei wird das duftstoffhaltige feste und im wesentlichen wasserfreie Vorgemisch auf eine perforierte Fläche aufgebracht und mittels eines druckgebenden Körpers unter Plastifizierung durch die Löcher gedrückt. Bei üblichen Ausführungsformen von Peltpressen wird das Vorgemisch unter Druck verdichtet, plastifiziert, mittels einer rotierenden Walze in Form feiner Stränge durch eine perforierte Fläche gedrückt und schließlich mit einer Abschlagvorrichtung zu Granulatkörnern zerkleinert. Hierbei sind die unterschiedlichsten Ausgestaltungen von Druckwalze und perforierter Matrize denkbar. So finden

beispielsweise flache perforierte Teller ebenso Anwendung wie konkave oder konvexe Ringmatrizen, durch die das Material mittels einer oder mehrerer Druckwalzen hindurchgepreßt wird. Die Preßrollen können bei den Tellergeräten auch konisch geformt sein, in den ringförmigen Geräten können Matrizen und Preßrolle(n) gleichläufigen oder gegenläufigen Drehsinn besitzen. Ein zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneter Apparat wird beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift **DE 38 16 842** (Schlüter GmbH) beschrieben. Die in dieser Schrift offenbarte Ringmatrizenpresse besteht aus einer rotierenden, von Preßkanälen durchsetzten Ringmatrize und wenigstens einer mit deren Innenfläche in Wirkverbindung stehenden Preßrolle, die das dem Matrizenraum zugeführte Material durch die Preßkanäle in einen Materialaustrag preßt. Hierbei sind Ringmatrize und Preßrolle gleichsinnig antreibbar, wodurch eine verringerte Scherbelastung und damit geringere Temperaturerhöhung des Vorgemischs realisierbar ist. Selbstverständlich kann aber auch bei der Pelletierung mit heiz- oder kühlbaren Walzen gearbeitet werden, um eine gewünschte Temperatur des Vorgemischs einzustellen.

Ein weiteres Preßagglomerationsverfahren, das erfindungsgemäß eingesetzt werden kann, ist die Tablettierung. Aufgrund der Größe der hergestellten Formkörper kann es bei der Tablettierung sinnvoll sein, zusätzlich zum Bindemittel übliche Desintegrationshilfsmittel, beispielsweise Cellulose und ihre Derivate oder quervernetztes PVP zuzusetzen, die die Desintegration der Preßlinge in der Waschflotte erleichtern.

Die erfindungsgemäß hergestellten Duftstoff-Formkörper können zusätzlich noch nachträglich mit Parfüm bedüst werden. Auch die herkömmliche Beduftungsvariante, d.h. die Abpuderung und Bedüsung mit Parfüm, läßt sich bei den erfindungsgemäß hergestellten Duftstoff-Formkörpern durchführen.

Vorteilhafterweise werden bei den erfindungsgemäß hergestellten Duftstoff-Formkörpern mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% und insbesondere mindestens 50 Gew.-% des insgesamt im Formkörper enthaltenen Parfüms über das erfindungsgemäße Herstellverfahren in die Mittel eingebracht, d.h. in die Granulate bzw. Preßagglomerate eingearbeitet, während die restlichen 70 Gew.-%,

vorzugsweise 60 Gew.-% und insbesondere 50 Gew.-% des insgesamt im Mittel enthaltenen Parfüms auf die Granulate bzw. Preßagglomerate, die gegebenenfalls oberflächenbehandelt sein können, aufgesprüht oder anders aufgebracht werden.

Durch die Aufteilung des Gesamt-Parfümgehaltes der Mittel in Parfüm, welches in den Granulaten bzw. Preßagglomeraten enthalten ist und Parfüm, das an den Granulaten bzw. Preßagglomeraten haftet, läßt sich eine Vielzahl von Produktcharakteristiken realisieren, die erst durch das erfindungsgemäße Verfahren möglich werden. So ist es beispielsweise denkbar und möglich, den Gesamt-Parfümgehalt der Mittel in zwei Portionen x und y aufzuteilen, wobei der Anteil x aus hafteren, d.h. weniger flüchtigen und der Anteil y aus leichter flüchtigen Parfümölen besteht.

Es sind nun Wasch- oder Reinigungsmittel herstellbar, in denen der Anteil des Parfüms, der über die Granulate bzw. Preßagglomerate in die Mittel eingebracht wird, hauptsächlich aus hafteren Riechstoffen zusammengesetzt ist. Auf diese Weise können haftere Riechstoffe, die die behandelten Gegenstände, insbesondere Textilien, beduften sollen, im Produkt „festgehalten“ werden und ihre Wirkung dadurch hauptsächlich auf der behandelten Wäsche entfalten. Demgegenüber tragen die leichter flüchtigen Riechstoffe zu einer intensiveren Beduftung der Mittel an sich bei. Auf diese Weise ist es auch möglich, Wasch- und Reinigungsmittel herzustellen, die als Mittel einen Geruch aufweisen, der sich vom Geruch der behandelten Gegenstände unterscheidet. Der Kreativität von Parfümeuren sind dabei kaum Grenzen gesetzt, da über die Wahl der Riechstoffe einerseits und über die Wahl der Einarbeitungsmethode in die Mittel andererseits nahezu grenzenlose Möglichkeiten existieren, die Mittel und über die Mittel die mit ihnen behandelten Gegenstände zu beduften.

Das oben beschriebene Prinzip läßt sich selbstverständlich auch umkehren, indem die leichter flüchtigen Riechstoffe in die Granulate bzw. Preßagglomerate inkorporiert und die schwerer flüchtigen, hafteren Riechstoffe auf die Mittel aufgesprüht werden. Auf diese Weise wird der Verlust der leichter flüchtigen Riechstoffe aus der Verpackung bei Lagerung und Transport minimiert, während die Duftcharakteristik der Mittel von den hafteren Parfümen bestimmt wird.

Die allgemeine Beschreibung der einsetzbaren Parfüme (siehe oben) stellte allgemein die unterschiedlichen Substanzklassen von Riechstoffen dar. Um wahrnehmbar zu sein, muß ein Riechstoff flüchtig sein, wobei neben der Natur der funktionellen Gruppen und der Struktur der chemischen Verbindung auch die Molmasse eine wichtige Rolle spielt. So besitzen die meisten Riechstoffe Molmassen bis etwa 200 Dalton, während Molmassen von 300 Dalton und darüber eher eine Ausnahme darstellen. Aufgrund der unterschiedlichen Flüchtigkeit von Riechstoffen verändert sich der Geruch eines aus mehreren Riechstoffen zusammengesetzten Parfüms bzw. Duftstoffs während des Verdampfens, wobei man die Geruchseindrücke in „Kopfnote“ (top note), „Herz- bzw. Mittelnote“ (middle note bzw. body) sowie „Basisnote“ (end note bzw. dry out) unterteilt. Da die Geruchswahrnehmung zu einem großen Teil auch auf der Geruchsintensität beruht, besteht die Kopfnote eines Parfüms bzw. Duftstoffs nicht allein aus leichtflüchtigen Verbindungen, während die Basisnote zum größten Teil aus weniger flüchtigen, d.h. haftesten Riechstoffen besteht. Bei der Komposition von Parfüms können leichter flüchtige Riechstoffe beispielsweise an bestimmte Fixative gebunden werden, wodurch ihr zu schnelles Verdampfen verhindert wird. Die oben beschriebene Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, in der die leichter flüchtigen Riechstoffe bzw. Duftstoffe in das Preßagglomerat inkorporiert werden, ist eine solche Methode zur Riechstoffixierung. Bei der nachfolgenden Einteilung der Riechstoffe in „leichter flüchtige“ bzw. „hafteste“ Riechstoffe ist also über den Geruchseindruck und darüber, ob der entsprechende Riechstoff als Kopf- oder Herznote wahrgenommen wird, nichts ausgesagt.

Hafteste Riechstoffe, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind, sind beispielsweise die ätherischen Öle wie Angelikawurzelöl, Anisöl, Arnikablütenöl, Basilikumöl, Bayöl, Bergamottöl, Champacablütenöl, Edeltannenöl, Edeltannenzapfenöl, Elemiöl, Eukalyptusöl, Fenchelöl, Fichtennandelöl, Galbanumöl, Geraniumöl, Gingergrasöl, Guajakholzöl, Gurjunbalsamöl, Helichrysumöl, Ho-Öl, Ingweröl, Irisöl, Kajeputöl, Kalmusöl, Kamillenöl, Kampferöl, Kanagaöl, Kardamomenöl, Kassiaöl, Kiefernadelöl, Kopaivabalsamöl, Korianderöl, Krauseminzeöl, Kümmelöl, Kuminöl, Lavendelöl, Lemongrasöl, Limetteöl, Mandarinenöl, Melissenöl, Moschuskörneröl,

Myrrhenöl, Nelkenöl, Neroliöl, Niaouliöl, Olibanumöl, Orangenöl, Origanumöl, Palmarosaöl, Patschuliöl, Perubalsamöl, Petitgrainöl, Pfefferöl, Pfefferminzöl, Pimentöl, Pine-Öl, Rosenöl, Rosmarinöl, Sandelholzöl, Sellerieöl, Spiköl, Sternanisöl, Terpentinöl, Thujaöl, Thymianöl, Verbenaöl, Vetiveröl, Wacholderbeeröl, Wermutöl, Wintergrünöl, Ylang-Ylang-Öl, Ysop-Öl, Zimtöl, Zimtblätteröl, Zitronellöl, Zitronenöl sowie Zypressenöl.

Aber auch die höhersiedenden bzw. festen Riechstoffe natürlichen oder synthetischen Ursprungs können im Rahmen der vorliegenden Erfindung als haftfeste Riechstoffe bzw. Riechstoffgemische, also Duftstoffe, eingesetzt werden. Zu diesen Verbindungen zählen die nachfolgend genannten Verbindungen sowie Mischungen aus diesen: Ambrettolid,  $\alpha$ -Amylzimtaldehyd, Anethol, Anisaldehyd, Anisalkohol, Anisol, Anthranilsäuremethylester, Acetophenon, Benzylaceton, Benzaldehyd, Benzoessäureethylester, Benzophenon, Benzylalkohol, Benzylacetat, Benzylbenzoat, Benzylformiat, Benzylvalerianat, Borneol, Bornylacetat,  $\alpha$ -Bromstyrol, n-Decylaldehyd, n-Dodecylaldehyd, Eugenol, Eugenolmethylether, Eukalyptol, Farnesol, Fenchon, Fenchylacetat, Geranylacetat, Geranylformiat, Heliotropin, Heptincarbonsäuremethylester, Heptaldehyd, Hydrochinon-Dimethylether, Hydroxyzimtaldehyd, Hydroxyzimtalkohol, Indol, Iron, Isoeugenol, Isoeugenolmethylether, Isosafrol, Jasmon, Kampfer, Karvakrol, Karvon, p-Kresolmethylether, Cumarin, p-Methoxyacetophenon, Methyl-n-amylketon, Methylanthranilsäuremethylester, p-Methylacetophenon, Methylchavikol, p-Methylchinolin, Methyl- $\beta$ -naphthylketon, Methyl-n-nonylactaldehyd, Methyl-n-nonylketon, Muskon,  $\beta$ -Naphthoethylether,  $\beta$ -Naphtholmethylether, Nerol, Nitrobenzol, n-Nonylaldehyd, Nonylalkohol, n-Octylaldehyd, p-Oxy-Acetophenon, Pentadekanolid,  $\beta$ -Phenylethylalkohol, Phenylacetaldehyd-Dimethyacetal, Phenyllessigsäure, Pulegon, Safrol, Salicylsäureisoamylester, Salicylsäuremethylester, Salicylsäurehexylester, Salicylsäurecyclohexylester, Santalol, Skatol, Terpeneol, Thymen, Thymol,  $\gamma$ -Undelacton, Vanilin, Veratrumaldehyd, Zimtaldehyd, Zimtalkohol, Zimtsäure, Zimtsäureethylester, Zimtsäurebenzylester.

Zu den leichter flüchtigen Riechstoffen zählen insbesondere die niedriger siedenden Riechstoffe natürlichen oder synthetischen Ursprung, die allein oder in Mischungen

eingesetzt werden können. Beispiele für leichter flüchtige Riechstoffe sind Alkylisothiocyanate (Alkylsenföle), Butandion, Limonen, Linalool, Linylacetat und -propionat, Menthol, Menthon, Methyl-n-heptenon, Phellandren, Phenylacetaldehyd, Terpinylacetat, Zitral, Zitronellal.

In das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich zusätzlich zu den genannten Bestandteilen des im wesentlichen wasserfreien Vorgemischs weitere Inhaltsstoffe in untergeordneten Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% und insbesondere 1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch, einbringen. Diese Stoffe können dazu dienen, die Duftperlen anzufärben oder ihnen anwendungstechnische Vorteile zu verleihen. Es können aber auch Waschmittelinhaltsstoffe zugegeben werden, deren übliche Einarbeitung verfahrenstechnische Nachteile mit sich bringt. So werden üblicherweise in geringen Mengen eingesetzte Stoffe wie optische Aufheller, Phosphonate, Farbübetrugungsinhibitoren etc. nachträglich zugemischt. Durch die Einbringung dieser Stoffe in das erfindungsgemäße Verfahren werden Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen hergestellt, die weitere Wirksubstanzen enthalten und so als Duft- und Wirkcompound in Wasch- und Reinigungsmittel eingebracht werden können. Darüber hinaus wird auf diese Weise bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln ein zusätzlicher Verfahrensschritt eingespart.

In weiteren Ausführungsformen sieht die vorliegende Erfindung die Verwendung von Duftstoff-Formkörpern, insbesondere Duftperlen, mit Schüttgewichten oberhalb von 700 g/l; hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch Granulation oder Preßagglomeration eines festen und im wesentlichen wasserfreien Vorgemischs aus

- a) 65 bis 95 Gew.-% Trägerstoff(en),
- b) 0 bis 10 Gew.-% Hilfsstoff(en) sowie
- c) 5 bis 25 Gew.-% Parfüm,

zur Beduftung von Wasch- und Reinigungsmitteln vor.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher Wasch- oder Reinigungsmittel, die erfindungsgemäß hergestellte Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen, in Mengen von mehr als 0,5 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 1 Gew.-% und

insbesondere mehr als 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Wasch- oder Reinigungsmittel, enthalten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen, können in übliche Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden und dienen dann gemäß oben genannter Verwendung zur Beduftung dieser Mittel. Es ist aber auch möglich, die erfindungsgemäß hergestellten Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen, separat als Bestandteil eines „Baukasten“-Systems anzubieten, bei dem der Verbraucher ein parfümfreies Basiswaschmittel erwirbt und verschiedene Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen, zumischen kann, um so je nach Art der behandelten Wäsche unter den verschiedensten Duftvarianten auswählen zu können.

Nutzt man die oben beschriebene Möglichkeit, untergeordnete Mengen weiterer Stoffe in das Vorgemisch einzuarbeiten, so kann man mit Hilfe der erfindungsgemäß hergestellten Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen, Wasch- und Reinigungsmittel herstellen, die aus mindestens zwei Compounds bestehen, wobei die Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen eines dieser Compounds sind. Dabei werden die Bestandteile der Wasch- und Reinigungsmittel, die nicht oder nicht in ausreichender Menge in den Duftstoff-Formkörpern enthalten sind, in Form eines oder mehrerer Compounds mit den Duftstoff-Formkörpern, insbesondere Duftperlen, vermischt. Eine weitere Ausführungsform der Erfindung betrifft daher Wasch- oder Reinigungsmittel, die durch Vermischen von mindestens zwei Compounds hergestellt werden, wobei mindestens ein Compound aus Duftstoff-Formkörpern, insbesondere Duftperlen, mit Schüttgewichten oberhalb 700 g/l besteht, die durch Granulation oder Preßagglomeration eines festen und im wesentlichen wasserfreien Vorgemischs aus 65 bis 95 Gew.-% Trägerstoff(en), 0 bis 10 Gew.-% Hilfsstoff(en), 5 bis 25 Gew.-% Parfüm sowie 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% und insbesondere 1 bis 2 Gew.-% eines oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Farbstoffe, optischen Aufheller, Komplexbildner, Farbübertragungsinhibitoren, Enzyme und soil-release-Polymere, besteht.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Aufbringen von Duftstoffen auf Textilgut in einer Waschmaschine durch Zugabe von duftstoffhaltigen Formkörpern, insbesondere Duftperlen, im Spülgang, wobei Formkörper mit Schüttgewichten oberhalb von 700 g/l; hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch Granulation oder Preßagglomeration eines festen und im wesentlichen wasserfreien Vorgemischs aus

- a) 65 bis 95 Gew.-% Trägerstoff(en),
- b) 0 bis 10 Gew.-% Hilfsstoff(en) sowie
- c) 5 bis 25 Gew.-% Parfüm,

in den Wasch- oder Spülgang eines maschinellen Waschverfahrens zur nassen Wäsche gegeben werden.



**Beispiele:**

Durch Vermischen der nachfolgend genannten Rezepturbestandteile in einem Lödige-Mischer wurde ein rieselfähiges Vorgemisch hergestellt, das in einem Extruder verdichtet und plastifiziert wurde.

**Tabelle 1: Duftperlen-Vorgemisch (Zusammensetzung in Gew.-%)**

	DUP 1	DUP 2	DUP 3	DUP 4	DUP 5	DUP 6
Na-Salz einer Fettsäure (80% Palm/ 20% Cocos)	85,7	88,0	88,0	-	-	-
Zeolith X	-	-	-	10,0	-	-
Na-Silikat, Modul 2,4	-	-	-	-	10,0	-
PEG 4000	4,8	-	4,0	7,0	7,0	6,0
Sprühgranulat 1	-	-	-	73,0	-	-
Sprühgranulat 2	-	-	-	-	73,0	-
Sprühgranulat 3	-	-	-	-	-	79,0
Parfümöl	9,5	12,0	8,0	10,0	10,0	15,0

Zusammensetzung der Sprühgranulate (durch Sprühtrocknung hergestellte Tensidcompounds)

Sprühgranulat 1:	26,17 Gew.-%	Na-C <sub>9-13</sub> -Alkylbenzolsulfonat
	4,00 Gew.-%	Natriumcarbonat
	55,63 Gew.-%	Zeolith 4A
	0,70 Gew.-%	Salze aus Lösung
	13,00 Gew.-%	Wasser
	0,50 Gew.-%	Natriumhydroxid

Sprühgranulat 2:	30,00 Gew.-%	Na-C <sub>9-13</sub> -Alkylbenzolsulfonat
	4,25 Gew.-%	Natriumcarbonat
	53,73 Gew.-%	Natriumsilikat, Modul 2,4
	0,85 Gew.-%	Salze aus Lösung

	11,17 Gew.-%	Wasser
Sprühgranulat 3:	10,00 Gew.-%	Na-C <sub>9-13</sub> -Alkylbenzolsulfonat
	1,65 Gew.-%	C <sub>16-18</sub> -Fettalkohol + 5 EO
	58,75 Gew.-%	Zeolith 4A
	4,50 Gew.-%	Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer, Na-Salz
	1,00 Gew.-%	1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP)
	3,00 Gew.-%	Natriumsulfat
	0,85 Gew.-%	Natriumhydroxid
	5,00 Gew.-%	optische Aufheller
	0,50 Gew.-%	Salze aus Lösung
	14,75 Gew.-%	Wasser

Das gut rieselfähige Vorgemisch wies nach dem Verlassen des Mischers ein Schüttgewicht von ca. 400 g/l auf und wurde in einen Zweiwellenextruder der Fa. Lihotzky gegeben und unter Druck plastifiziert und extrudiert.

Das plastifizierte Vorgemisch verließ den Extruder bei einem Druck von 85 bar durch eine Lochplatte mit Austrittsbohrungen von 0,5 bzw. 0,7 bzw. 0,85 bzw. 1,2 mm Durchmesser. Die extrudierten Stränge wurden mit einem rotierenden Abschlagmesser auf ein Länge/Durchmesser-Verhältnis von ca. 1 abgeschlagen und in einem Marumerizer<sup>®</sup> verrundet. Nach dem Absieben der Feianteile (< 0,4 mm) und der Grobanteile (> 2,0 mm) wiesen die Extrudate die in Tabelle 2 genannten physikalischen Eigenschaften auf.

**Tabelle 2:** Physikalische Eigenschaften der Duftperlen

	DUP 1	DUP 2	DUP 3	DUP 4	DUP 5	DUP 6
Schüttgewicht [g l <sup>-1</sup> ]	760	750	770	800	790	805
realisierte Granulatdurchmesser [mm]	0,5	0,5	0,5 / 0,7 / 0,85 / 1,2	0,7 / 0,85 / 1,2 / 1,4	0,7 / 0,85 / 1,2	0,85 / 1,2 / 1,4

Die erfindungsgemäß hergestellten Duftperlen DUP 1 bis DUP 6 wurden mit analog zusammengesetzten Extrudaten verglichen, bei denen die betreffenden Parfümöle in üblicher Verfahrensweise auf die extrudierten und verrundeten Partikel, die mit feinteiligem Zeolith abgepudert waren, aufgesprüht wurde.

Um die erfindungsgemäße Variante der Aufteilung der Duftstoffe zu demonstrieren, wurde weiterhin ein Extrudat hergestellt, das einen Teil des Parfüms enthielt und darüber hinaus mit dem Rest des Parfüms besprüht wurde. Dieses Mittel wurde mit einem Vergleichsextrudat verglichen, bei dem die Gesamtmenge des Parfüms via Bedüsung aufgebracht wurde.

Die Zusammensetzung der Parfümöle, die in den einzelnen Duftperlen verwendet wurden, ist in Tabelle 3 angegeben. Die Beduftung des Produkts sowie von behandelten Textilien (Baumwolle) wurde als subjektiver Geruchseindruck von Parfümeuren beurteilt. Hierbei geben die Zahlenwerte in der Bewertungstabelle (Tabelle 4) die Anzahl der Parfümeure an, die die jeweiligen Produkte bzw. die mit dem jeweiligen Mittel behandelten Textilien als „stärker duftend“ eingestuft haben. Da in den unterschiedlichen Riechtests eine verschiedene Zahl von Parfümeuren anwesend war, addieren sich die Werte in den Spalten „Parfümeure“ nicht immer auf den gleichen Wert. Der erste Block der ersten Spalte (Produkt) ist folglich so zu lesen, daß von 5 Parfümeuren 4 die erfindungsgemäß hergestellten Extrudate als stärker duftend bewertet haben. Die Ergebnisse der Riechtests sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

**Tabelle 3:** Zusammensetzung der Parfümöle [Gew.-%]:

Parfümöl DUP 1, 3, 5	
Bergamotteöl	15,0
Dihydromyrcenol	20,0
Citronenöl Messina	7,5
Mandarinenöl	2,5

Orangenöl süß	5,0
Allylarnylglycolat	2,0
Cyclovertal	0,5
Lavandinöl grosso	2,5
Muskateller Salbeiöl	1,0
Lilial	2,0
β-Damascone	0,1
Geraniumöl Bourbon	3,0
Hedione	5,0
Cyclohexylsalicylat	4,0
Vertofix Coeur	10,0
Iso-E-Super	5,0
Ambroxan	1,6
Ethylenbrassyat	10,0
Evernyl	1,0
<b>Parfümöl DUP2, 4, 6</b>	
Phenylethylakohol	52,0
Dimethylbenzylcarbinyacetat	2,5
Iraldein gamme	5,0
Phenylessigsäure	0,5
Geranylacetat	2,0
Benzylacetat	30,
Rosenoxid L 10% in DPG	2,5
Romilat	20,
Irotyl	0,5
Cyclohexylsalicylat	20,0
Floramat	10,0

**Tabelle 4:** Duftverstärkung (Präferenz der Intensität)

	Parfümeure (Präferenz der Intensität)		
	Produkt	feuchte Wäsche	trockene Wäsche
0,4 % Parfümöl via DUP 3 (0,5 mm)	4	5	3
0,4 % Parfümöl (aufgesprüht)	1	1	1
0,4 % Parfümöl via DUP 3 + 0,1 % Parfümöl (aufgesprüht)	4	5	4
0,5 % Parfümöl (aufgesprüht)	2	1	2
0,2 % Parfümöl via DUP 1 + 0,2 % Parfümöl via DUP 3	4	6	4
0,4 % Parfümöl (aufgesprüht)	2	0	2
0,4 % Parfümöl via DUP6	4	5	4
0,4 % Parfümöl (aufgesprüht)	1	0	1

In einer weiteren Testreihe wurden jeweils zwei Produkte über Duftperlen beduftet, während ein drittes auf herkömmliche Weise über das Aufsprühen der gleichen Menge Parfüm beduftet wurde. Die Proben wurden dabei durch sechs verschiedene Parfümeure bewertet, wobei diese eine Rangfolge mit der Wertung 1 („duftet am besten“) bis 3 („schlechtest duftendes Produkt“) vornahmen. Die Ergebnisse dieses Drei-Produkte-Tests zeigen die Tabellen 5 und 6, in denen die Werte in der jeweils vorletzten Spalte die Summe aus den sechs Einzelwerten darstellen. Diese Spalte stellt somit die gemittelte Rangfolge über die Bewertungen der sechs Parfümeure dar, wobei im Gegensatz zu den oben angegebenen Tabellen die kleineren Zahlen die besseren Duftergebnisse charakterisieren (ranking). Die letzte Spalte zeigt die gemittelte Platzierung.

**Tabelle 5:** Duftverstärkung auf feuchter Wäsche (Präferenz der Intensität)

	Parfümeure (Präferenz der Intensität)							Platz
	feuchte Wäsche						$\Sigma$	
0,4 % Parfümöl (aufgesprüht)	3	3	2	1	3	2	14	3
0,4 % Parfümöl via DUP 3 (0,5 mm)	1	1	1	3	2	1	9	1
0,4 % Parfümöl via DUP 4 (1,2 mm)	2	2	3	2	1	3	13	2
0,4 % Parfümöl (aufgesprüht)	2	3	3	3	3	2	16	3
0,2 % Parfümöl via DUP 3 (0,5 mm) + 0,2 % Parfümöl via DUP 5 (1,2 mm)	1	1	2	1	1	1	7	1
0,2 % Parfümöl via DUP 4 (1,2 mm) + 0,2 % Parfümöl via DUP 5 (1,2 mm)	3	2	1	2	2	3	13	2
0,4 % Parfümöl (aufgesprüht)	3	2	3	3	3	3	17	3
0,2 % Parfümöl via DUP 4 (1,4 mm)	2	3	1	1	2	2	11	2
0,2 % Parfümöl via DUP 6 (1,4 mm)	1	1	2	2	1	1	8	1

**Tabelle 6:** Duftverstärkung auf trockener Wäsche (Präferenz der Intensität)

	Parfümeure (Präferenz der Intensität)							Platz
	trockene Wäsche						$\Sigma$	
0,4 % Parfümöl (aufgesprüht)	3	3	2	3	2	2	15	3
0,4 % Parfümöl via DUP 2 (0,5 mm)	1	1	1	1	3	1	8	1
0,4 % Parfümöl via DUP 4 (0,5 mm)	2	2	3	2	1	3	13	2
0,4 % Parfümöl (aufgesprüht)	3	2	3	3	2	3	16	3
0,2 % Parfümöl via DUP 3 (0,5 mm)+ 0,2 % Parfümöl via DUP 5 (1,2 mm)	1	1	2	1	3	1	9	1
0,2 % Parfümöl via DUP 4 (1,2 mm) + 0,2 % Parfümöl via DUP 5 (1,2 mm)	2	3	1	2	1	2	13	2
0,4 % Parfümöl (aufgesprüht)	3	3	2	3	3	3	17	3
0,2 % Parfümöl via DUP 4 (1,4 mm)	2	1	3	1	2	2	11	2
0,2 % Parfümöl via DUP 6 (1,4 mm)	1	2	1	2	1	1	8	1

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von Duftstoff-Formkörpern, insbesondere Duftperlen, mit Schüttgewichten oberhalb von 700 g/l, dadurch gekennzeichnet, daß ein festes und im wesentlichen wasserfreies Vorgemisch aus
  - a) 65 bis 95 Gew.-% Trägerstoff(en),
  - b) 0 bis 10 Gew.-% Hilfsstoff(en) sowie
  - c) 5 bis 25 Gew.-% Parfümeiner Granulation oder Preßagglomeration unterworfen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das feste und im wesentlichen wasserfreie Vorgemisch einer Preßagglomeration, vorzugsweise einer Extrusion, einer Wakzenkompaktierung oder einer Pelletierung unterworfen wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorgemisch insgesamt einen Wassergehalt von nicht mehr als 15 Gew.-% aufweist, wobei dieses Wasser nicht in freier Form vorliegt und vorzugsweise der Gehalt an nicht an Zeolith und/oder Silikaten gebundenem Wasser nicht mehr als 10 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 7 Gew.-% beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägerstoff(e) ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Tenside, Tensidcompounds, Di- und Polysaccharide, Silikate, Zeolithe, Carbonate, Sulfate und Citrate in Mengen von 65 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 70 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers, eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägerstoff(e) ein oder mehrere Aniontensidcompounds oder Aniontenside, insbesondere Seifen, in Mengen von 75 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 80 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers, eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägerstoff(e) ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Natriumsalze von gesättigten oder ungesättigten C<sub>8-24</sub>-Fettsäuren, vorzugsweise von gesättigten oder ungesättigten C<sub>12-18</sub>-Fettsäuren und insbesondere von gesättigten oder ungesättigten C<sub>16</sub>-Fettsäuren, in Mengen von 75 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 80 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers, eingesetzt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Hilfsstoff(e) ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Polyethylenglycole, der Fettalkoholalkoxylate und der Fettsäurealkoxylate in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 9 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 7 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers, eingesetzt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Hilfsstoff(e) ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Polyethylenglycole mit Molmassen zwischen 2 und 15 kgmol<sup>-1</sup>, vorzugsweise zwischen 4 und 10 kgmol<sup>-1</sup>, in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 9 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 7 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers, eingesetzt werden.
9. Verwendung von Duftstoff-Formkörpern, insbesondere Duftperlen, mit Schüttgewichten oberhalb von 700 g/l, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 8 durch Granulation oder Preßagglomeration eines festen und im wesentlichen wasserfreien Vorgemischs aus
  - a) 65 bis 95 Gew.-% Trägerstoff(en),
  - b) 0 bis 10 Gew.-% Hilfsstoff(en) sowie
  - c) 5 bis 25 Gew.-% Parfümzur Beduftung von Wasch- und Reinigungsmitteln.
10. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 8, in Mengen von mehr als



0,5 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 1 Gew.-% und insbesondere mehr als 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Wasch- oder Reinigungsmittel.

11. Wasch- oder Reinigungsmittel, hergestellt durch Vermischen von mindestens zwei Compounds, wobei mindestens ein Compound, aus Duftstoff-Formkörpern, insbesondere Duftperlen, mit Schüttgewichten oberhalb 700 g/l besteht, die durch Granulation oder Preßagglomeration eines festen und im wesentlichen wasserfreien Vorgemischs aus
  - a) 65 bis 95 Gew.-% Trägerstoff(en),
  - b) 0 bis 10 Gew.-% Hilfsstoff(en),
  - c) 5 bis 25 Gew.-% Parfüm sowie
  - d) 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% und insbesondere 1 bis 2 Gew.-% eines oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Farbstoffe, optischen Aufheller, Komplexbildner, Farbübertragungsinhibitoren, Enzyme und soil-release-Polymerebesteht.
12. Verfahren zum Aufbringen von Duftstoffen auf Textilgut in einer Waschmaschine durch Zugabe von Duftstoff-Formkörpern im Spülgang, dadurch gekennzeichnet, daß Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen, mit Schüttgewichten oberhalb 700 g/l, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 8 durch Granulation oder Preßagglomeration eines festen und im wesentlichen wasserfreien Vorgemischs aus
  - a) 65 bis 95 Gew.-% Trägerstoff(en),
  - b) 0 bis 10 Gew.-% Hilfsstoff(en) sowie
  - c) 5 bis 25 Gew.-% Parfüm,in den Wasch- oder Spülgang eines maschinellen Waschverfahrens zur nassen Wäsche gegeben werden.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intel onal Application No

PCT/EP 98/06514

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 C11D3/50 C11D17/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 41 33 862 A (HENKEL KGAA) 15 April 1993 cited in the application see claims 1,6; examples ---	1-4,9-12
A	EP 0 062 523 A (PROCTER & GAMBLE ) 13 October 1982 see page 19, line 1 - line 31; claims 1,4,7 ---	1-3,7, 9-12
A	WO 97 29176 A (PROCTER & GAMBLE) 14 August 1997 cited in the application see the whole document ---	1-12
A	EP 0 325 457 A (KAO CORP) 26 July 1989 see page 3, line 14 - line 38; claim 6; example 1 --- -/-	1-4,7-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 March 1999

Date of mailing of the international search report

22/03/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Saunders, T

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/06514

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 679 715 A (INT FLAVORS & FRAGRANCES INC) 2 November 1995 see claims; examples I,II ----	1,4,9-12
A	EP 0 167 210 A (UNILEVER ) 8 January 1986 see claim 1; examples ----	1-5
A	WO 90 04960 A (KING MICHAEL L) 17 May 1990 see claims 1,2,7; example 9 ----	1-3
P,A	WO 98 12298 A (PROCTER & GAMBLE) 26 March 1998 see page 14, paragraph 2 see page 12, paragraph 4; claims; examples I,II -----	1-4,7-12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/06514

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4133862 A	15-04-1993	WO 9308255 A	29-04-1993
		EP 0537584 A	21-04-1993
EP 0062523 A	13-10-1982	AT 31324 T	15-12-1987
		CA 1170947 A	17-07-1984
		DE 3277822 A	21-01-1988
		GR 76043 A	03-08-1984
		IE 53826 B	15-03-1989
		JP 2036204 C	28-03-1996
		JP 5000440 B	05-01-1993
		JP 58011597 A	22-01-1983
		US 4399049 A	16-08-1983
WO 9729176 A	14-08-1997	US 5656584 A	12-08-1997
		AU 1839397 A	28-08-1997
		CA 2245694 A	14-08-1997
		CZ 9802464 A	16-12-1998
EP 0325457 A	26-07-1989	JP 1185399 A	24-07-1989
		JP 2617504 B	04-06-1997
		JP 1193397 A	03-08-1989
		JP 2617507 B	04-06-1997
		DE 68920336 D	16-02-1995
		DE 68920336 T	10-08-1995
		ES 2065984 T	01-03-1995
		PH 25877 A	02-12-1991
		US 4992198 A	12-02-1991
		HK 174396 A	27-09-1996
EP 0679715 A	02-11-1995	US 5506201 A	09-04-1996
EP 0167210 A	08-01-1986	AU 565906 B	01-10-1987
		AU 4453985 A	09-01-1986
		BR 8503235 A	25-03-1986
		IN 163034 A	30-07-1988
		JP 1681162 C	31-07-1992
		JP 3046039 B	12-07-1991
		JP 61036400 A	21-02-1986
WO 9004960 A	17-05-1990	US 5041421 A	20-08-1991
		AU 4627389 A	28-05-1990
		CA 2002081 A,C	03-05-1991
		US 5246919 A	21-09-1993
WO 9812298 A	26-03-1998	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06514

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 C11D3/50 C11D17/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C11D A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 41 33 862 A (HENKEL KGAA) 15. April 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,6; Beispiele ---	1-4,9-12
A	EP 0 062 523 A (PROCTER & GAMBLE ) 13. Oktober 1982 siehe Seite 19, Zeile 1 - Zeile 31; Ansprüche 1,4,7 ---	1-3,7, 9-12
A	WO 97 29176 A (PROCTER & GAMBLE) 14. August 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-12
A	EP 0 325 457 A (KAO CORP) 26. Juli 1989 siehe Seite 3, Zeile 14 - Zeile 38; Anspruch 6; Beispiel 1 ---	1-4,7-12
-/--		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. März 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/03/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Saunders, T

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06514

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 679 715 A (INT FLAVORS & FRAGRANCES INC) 2. November 1995 siehe Ansprüche; Beispiele I,II ---	1,4,9-12
A	EP 0 167 210 A (UNILEVER ) 8. Januar 1986 siehe Anspruch 1; Beispiele ---	1-5
A	WO 90 04960 A (KING MICHAEL L) 17. Mai 1990 siehe Ansprüche 1,2,7; Beispiel 9 ---	1-3
P,A	WO 98 12298 A (PROCTER & GAMBLE) 26. März 1998 siehe Seite 14, Absatz 2 siehe Seite 12, Absatz 4; Ansprüche; Beispiele I,II -----	1-4,7-12

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06514

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4133862 A	15-04-1993	WO 9308255 A	29-04-1993
		EP 0537584 A	21-04-1993
EP 0062523 A	13-10-1982	AT 31324 T	15-12-1987
		CA 1170947 A	17-07-1984
		DE 3277822 A	21-01-1988
		GR 76043 A	03-08-1984
		IE 53826 B	15-03-1989
		JP 2036204 C	28-03-1996
		JP 5000440 B	05-01-1993
		JP 58011597 A	22-01-1983
		US 4399049 A	16-08-1983
WO 9729176 A	14-08-1997	US 5656584 A	12-08-1997
		AU 1839397 A	28-08-1997
		CA 2245694 A	14-08-1997
		CZ 9802464 A	16-12-1998
EP 0325457 A	26-07-1989	JP 1185399 A	24-07-1989
		JP 2617504 B	04-06-1997
		JP 1193397 A	03-08-1989
		JP 2617507 B	04-06-1997
		DE 68920336 D	16-02-1995
		DE 68920336 T	10-08-1995
		ES 2065984 T	01-03-1995
		PH 25877 A	02-12-1991
		US 4992198 A	12-02-1991
		HK 174396 A	27-09-1996
EP 0679715 A	02-11-1995	US 5506201 A	09-04-1996
EP 0167210 A	08-01-1986	AU 565906 B	01-10-1987
		AU 4453985 A	09-01-1986
		BR 8503235 A	25-03-1986
		IN 163034 A	30-07-1988
		JP 1681162 C	31-07-1992
		JP 3046039 B	12-07-1991
		JP 61036400 A	21-02-1986
WO 9004960 A	17-05-1990	US 5041421 A	20-08-1991
		AU 4627389 A	28-05-1990
		CA 2002081 A,C	03-05-1991
		US 5246919 A	21-09-1993
WO 9812298 A	26-03-1998	KEINE	